

PATENT

jc997 U.S. PTO  
10/003044  
12/06/01

43247

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Hajime MATSUMOTO et al.

Serial No.: *not yet received*

Filed: *herewith*

For: PRODUCTION PROCESS FOR  
HYDROXYLALKYL (METH)ACRYLATE

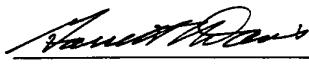
**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of  
Japanese Application No. 2001-002821, filed January 10, 2001, in accordance with the  
International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which  
Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

  
Garrett V. Davis  
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.  
1300 19<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-9076

Dated: December 6, 2001

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PTO  
10/003044  
12/06/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 1月10日

出願番号  
Application Number:

特願2001-002821

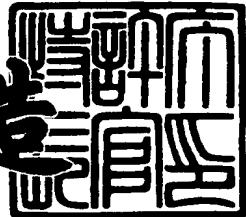
出願人  
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年10月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3090478

00177us

【書類名】 特許願

【整理番号】 00177JP

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 69/54

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 松本 初

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 梶原 徹也

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 米田 幸弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006552

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法において、

前記反応液を蒸留することにより未反応(メタ)アクリル酸を回収し、前記反応の原料として循環再利用することを特徴とする、

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項2】

未反応(メタ)アクリル酸と共に未反応アルキレンオキシドをも回収し、循環再利用する、

請求項1に記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項3】

反応液から先ず未反応アルキレンオキシドを分離し、その後、蒸留により未反応(メタ)アクリル酸を回収する、

請求項1または2に記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項4】

前記蒸留を1~40hPaの操作圧力下で行う、

請求項1から3までのいずれかに記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項5】

前記蒸留を、棚段塔および/または充填塔を用いて行う、

請求項1から4までのいずれかに記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項6】

前記蒸留を、重合防止剤として、N-オキシル化合物と共に、フェノール化合物、パラフェニルジアミン類、アミン化合物、ジアルキルジチオカルバミン酸銅

塩類、ニトロソ化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を併用して行う

請求項1から5までのいずれかに記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項7】

前記反応液中の(メタ)アクリル酸濃度が0.1~20重量%である。

請求項1から6までのいずれかに記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造するプロセスにおいて、副生物としてアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート(以下、ジエステルと称す)やジアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートが生成してしまう問題が知られている。

そこで、これら副生物を低減するための検討がなされ、その結果、(メタ)アクリル酸転化率を100%未満に抑えることにより、上記副生物の生成が抑制されることが報告されている(特公昭47-14087号公報、特開昭51-26810号公報、特公平5-30822号公報)。

【0003】

一方で、精製、分離が困難な(メタ)アクリル酸が製品に混入することを抑制するために、(メタ)アクリル酸転化率をできるだけ100%に近づける必要があることも知られている(特開平10-330320号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

反応生成物中へのジエステルやジアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートの混入がある程度許容できるような場合であれば、(メタ)アクリル酸転化率をあまり低くする必要もなく、反応液中に残存する未反応(メタ)アクリル酸もわずかであり、製品中に混入しても許容できる範囲内であれば特に問題はなかった。

一方、ジエステルやジアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートの副生を十分に抑制しようとする場合、上記方法によれば(メタ)アクリル酸転化率の抑制も十分に行う必要がある。この場合、(メタ)アクリル酸転化率の大きな抑制により未反応(メタ)アクリル酸が反応液中に比較的多量に残存することになり、生産性、経済性を考えた場合、未反応(メタ)アクリル酸を分離、回収することが必要となり、反応原料として再利用できればさらに好ましい。ところが、(メタ)アクリル酸はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの親和性が強く、相対揮発度が小さく、さらに単独で、あるいは混合溶液で重合し易いため、従来においては、未反応(メタ)アクリル酸の分離、回収、再利用に関する技術は完成されていなかった。

#### 【0005】

なお、未反応アルキレンオキシドも反応液中に残存するが、この未反応アルキレンオキシドの分離、回収に関する技術としては、放散によって分離し、溶剤等への吸収により回収する方法が開示されている(特開平10-330320号公報、特開平11-240853号公報、特願2000-22692号公報、特願2000-32340号公報)。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造するにあたり、未反応(メタ)アクリル酸を効率的に回収し、反応原料として循環再利用することができる、新規なヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法を提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決すべく銳意検討した。その結果、(メタ)アクリル

酸とアルキレンオキシドとの反応液を蒸留することによって未反応（メタ）アクリル酸を回収し、循環再利用する新規なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造プロセスが確立できることを見いだした。

すなわち、本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法は、

（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、

前記反応液を蒸留することにより未反応（メタ）アクリル酸を回収し、前記反応の原料として循環再利用することを特徴とする。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明の製造方法における、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとの付加反応について説明する。

上記（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応における原料の仕込み量は、（メタ）アクリル酸1モルに対して、アルキレンオキシドが0.5モル以上が好ましい範囲であり、より好ましくは0.8～5.0モル、さらに好ましくは0.9～3.0モル、さらにより好ましくは1.0～2.0モルである。アルキレンオキシドの仕込み量が0.5モル未満の場合には、反応率が低下し、副生成物が増加するので好ましくない。また、アルキレンオキシドの仕込み量が多すぎると、特に、5モルを超えると、経済的に好ましくない。

#### 【0008】

本発明において用いることが出来る（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸を意味する。

本発明において用いることが出来るアルキレンオキシドは、好ましくは炭素数2～6、より好ましくは炭素数2～4のアルキレンオキシドであり、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられ、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドであり、特に好ましくはエチレンオキシドである。

本発明において、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応は、この

種の反応に一般的に用いられている方法に従って行うことができ、一般に触媒の存在下で行う。

## 【0009】

例えば、バッチ式で反応を行う場合、(メタ)アクリル酸中に液状のアルキレンオキシドを導入して行われる。溶媒中に(メタ)アクリル酸を溶解させてからアルキレンオキシドを導入してもよい。この際、アルキレンオキシドは、一括して、あるいは連続的にまたは間欠的に添加してもよい。そして連続的または間欠的に添加する場合、この種の反応においてよく行われるように、アルキレンオキシド導入後も反応を継続させて、いわゆる熟成を行い、反応を完結させることもできる。また、(メタ)アクリル酸も初期に一度に仕込む必要は必ずしもなく、いくつかに分割して投入することもできる。

## 【0010】

また、連続式で反応を行う場合には、(メタ)アクリル酸と液状のアルキレンオキシドを管型、槽型などの反応器内に連続的に投入し、連続的に反応液を反応器から抜き出して行われる。この際、触媒は、原料とともに連続的に供給し、反応液とともに連続的に抜き出してもよいし、管型などの反応器の場合には、固体触媒を反応器内に充填して使用する、いわゆる固定床形式で使用してもよい。また、槽型の反応器の場合には、固体触媒を反応器内で反応液とともに流動させて使用する、いわゆる流動床形式で使用してもよい。また、これら連続反応の場合には、反応液の一部を循環させる形態をとってもよい。

## 【0011】

原料(メタ)アクリル酸と原料アルキレンオキシドの反応器への投入については、それぞれ別々の投入ラインから投入してもよいし、反応器へ投入する前に、配管、又は、ラインミキサー、ミキシングタンクなどで予め混合してから投入してもよい。また、反応器出口液を反応器入口へ循環させる場合には、この液を原料(メタ)アクリル酸、原料アルキレンオキシドと混合してから反応器へ投入してもよい。さらに、本発明のように未反応の(メタ)アクリル酸を回収再利用する場合や、未反応のアルキレンオキシドを回収再利用する場合には、これらの液を原料(メタ)アクリル酸、原料アルキレンオキシドと混合してから反応器へ投

入してもよい。しかし、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドを別々の投入ラインから反応液中に投入した場合、(メタ)アクリル酸の投入口付近では反応液中のモル比が(メタ)アクリル酸過剰率が高くなるので、好ましくは、反応器へ投入する前に、それぞれの原料を配管などで予め混合してから投入するのがよい。

## 【0012】

反応温度は、通常、40～130℃の範囲で行うことが好ましく、より好ましくは50～100℃の範囲である。反応温度が40℃よりも低ければ、反応の進行が遅くなってしまい、一方、反応温度が130℃よりも高ければ、副生成物が多くなったり、原料である(メタ)アクリル酸や生成物であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの重合等が起こるので好ましくない。

また、この反応において反応を温和に進行させることなどを目的として、溶媒中で反応を行ってもよい。溶媒としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタンなどの一般的なものを用いることができる。反応時の系内圧力は、使用する原料の種類や混合比にもよるが、一般には加圧下で行われる。

## 【0013】

また、反応の際には、一般に用いられている重合防止剤を使用することができる。重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、*t*-*tert*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2,4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール化合物；N-イソプロピル-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-パラ-フェニレンジアミン等のパラフェニレンジアミン類；チオジフェニルアミン、フェノチアジン等のアミン化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカ

ルバミン酸銅塩類；ニトロソジフェニルアミン、亜硝酸イソアミル、N-ニトロソーサクロヘキシルヒドロキシルアミン、N-ニトロソ-N-フェニル-N-ヒドロキシルアミン又はその塩等のニトロソ化合物；2, 2, 4, 4-テトラメチルアゼチジン-1-オキシル、2, 2-ジメチル-4, 4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、6-アザ-7, 7-ジメチルスピロ(4, 5)デカン-6-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルオキシピペリジン-1-オキシル等のN-オキシル化合物などが例示される。重合防止剤の添加量は、カルボン酸に対して0. 0001~1重量%が好ましく、より好ましくは0. 001~0. 5重量%である。

## 【0014】

反応に用いる触媒については特に制限はなく、この種の反応に一般に用いられている触媒を使用することができる。具体的には、鉄粉、塩化第二鉄、ギ酸鉄、酢酸第二鉄、アクリル酸鉄、メタクリル酸鉄などの鉄化合物、重クロム酸ソーダ、塩化クロム、アセチルアセトクロム、ギ酸クロム、酢酸クロム、アクリル酸クロム、メタクリル酸クロム、ジブチルジチオカルバミン酸クロムなどのクロム化合物、トリアルキルアミン類、4級アンモニウム基を持つイオン交換樹脂などのアミン類などから選ばれる1種または2種以上を挙げることができるが、中でも、塩基性樹脂を触媒として使用することが好ましい。この塩基性樹脂とは、塩基性官能基を有する、反応液に不溶の高分子化合物（例えば、分子量1000以上の化合物）であり、例えば、3級アミン化合物、4級アンモニウム塩、ピリジンなどの環状アミン化合物、スルフィド類などの塩基性官能基を有する高分子化合物であり、好ましくは塩基性アニオン交換樹脂、特に塩基性官能基としてアミノ基を有する塩基性アニオン交換樹脂が好ましい。また、前述の鉄化合物やクロム化合物などと併用してもよい。

## 【0015】

上記の本発明の実施に用いる触媒の量は特に限定されないが、不均一触媒でバッヂ反応の場合には、原料（メタ）アクリル酸に対して5～50重量%の範囲で用いることが普通である。特に好ましくは、10～30重量%の範囲で用いる。また、連続反応の場合で、槽型反応器などで流動床形式で使用する場合は、反応液の体積に対して、通常5～90volum-%、好ましくは10～80volum-%、さらに好ましくは20～80volum-%の範囲で用いる。また、管型反応器などで固定床形式で使用する場合には、液空間速度（LHSV: h<sup>-1</sup>）で好ましくは0.05～1.5、より好ましくは0.2～8の範囲で反応原料を含んだ液を通液する。一方、均一触媒の場合には、原料（メタ）アクリル酸に対して、0.05～1.0重量%の範囲で用いることが普通であり、特に好ましくは0.1～3重量%の範囲で用いる。

## 【0016】

次に、本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法の特徴である、未反応（メタ）アクリル酸の回収、循環再利用について説明する。

本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法は、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造する方法において、前記反応液を蒸留することにより未反応（メタ）アクリル酸を回収し、前記反応の原料として循環再利用することを特徴とする。

従来、未反応アルキレンオキシドの分離、回収に関する技術としては、放散によって分離し、溶剤等への吸収により回収する方法が開示されている（特開平10-330320号公報、特開平11-240853号公報、特願2000-2692号公報、特願2000-32340号公報）が、一方、（メタ）アクリル酸はヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの親和性が強く、相対揮発度が小さく、さらに単独で、あるいは混合溶液で重合し易いため、従来においては、未反応（メタ）アクリル酸の分離、回収、再利用に関する技術は完成されていなかった。本発明は、従来実施困難であった未反応（メタ）アクリル酸の分離、回収、再利用を、特定操作を行うことによって実現可能としたものである。

## 【0017】

本発明における反応液の蒸留は、好ましくは、1～40hPaの操作圧力下で行う。上記圧力が1hPaより低いと、蒸留塔頂の（メタ）アクリル酸含有蒸気の飽和温度が低くなり、この蒸気を凝縮器に通して冷却水で凝縮、回収することが困難となる。また、上記圧力が40hPaを超えると、蒸留塔内、特に、蒸留塔底部の温度が高くなり、蒸留操作中に塔内で重合、閉塞が起こり、操作を停止することになるため好ましくない。1～40hPaの操作圧力下で、ハイドロキノン等のフェノール化合物、N, N'－ジ－2－ナフチル－パラ－フェニルジアミン等のパラフェニルジアミン類、フェノチアジン等のアミン化合物、ジメチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類、N－ニトロソ－N－フェニル－N－ヒドロキシアミンまたはその塩等のニトロソ化合物、4－ヒドロキシ－2, 2, 6, 6－テトラメチルピペリジン－1－オキシル等のN－オキシル化合物等のN－オキシル化合物等の、先に反応のところで示した重合防止剤と酸素の存在下で蒸留を行えば、重合を起こすことなく、効率良く（メタ）アクリル酸を分離、回収、再利用することが可能となる。中でも、N－オキシル化合物と共に上記の重合防止剤群から選ばれる1種以上の化合物を併用すれば、著しい重合防止効果が得られる。

## 【0018】

本発明における反応液の蒸留は、反応がバッチ式で行われる場合、バッチ式でも連続式でもよい。蒸留の留出液を反応原料として回収、再利用する場合は、蒸留の方式がいずれの場合でも留出液用の中間タンクが必要となる。

本発明における反応液の蒸留は、反応が連続的に行われる場合も、バッチ式でも連続式でもよいが、バッチ式で蒸留する場合は蒸留供給用および留出液用のタンクが必要となるため、連続式が好ましい。

本発明における反応液の蒸留は、精留塔を用いて行うことが好ましく、特に、棚段塔および／または充填塔を用いて行うことが好ましい。これら精留塔を用いることにより、比較的少ない留出量となり、また、留出液中のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート濃度も比較的低いので、これを反応に循環再利用しても反応収率の低下はわずかなものとなる。また、反応装置の容量も比較的小さくなるので好ましい。

## 【0019】

フラッシュ蒸留装置でも、留出量を増やせば反応液から未反応（メタ）アクリル酸を分離することは可能ではあるが、留出液中の（メタ）アクリル酸濃度は低くなり、一方でヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート濃度は高くなる。そして、この比較的多量で、かつ、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート濃度の高い留出液を反応に循環再利用すると、反応装置内のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート濃度が高くなり、原料濃度が低くなるために反応速度が低下する。これにより、ジエステルやジアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートの生成が増加し、反応収率が悪化する。さらに、反応速度の低下のために反応時間が長くなる。また、反応装置の容量も比較的大きくなってしまう。

## 【0020】

本発明に係る製造方法においては、反応液中の（メタ）アクリル酸濃度が0.1～2.0重量%であることが好ましい。反応液中の（メタ）アクリル酸濃度が2.0重量%を超えると、反応液から（メタ）アクリル酸を分離するために蒸留塔、好ましくは、精留塔の必要段数または必要充填高さを大きくする必要があるが、この時、塔底の圧力が高くなり、従って温度も高くなるために、塔内で重合が引き起こされるおそれがあるため好ましくない。また、反応液中の（メタ）アクリル酸濃度が0.1重量%より低いと、反応でジエステル、ジアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの副生物が急激に生成するために好ましくない

## 【0021】

本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法においては、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドとの反応液を蒸留することにより未反応（メタ）アクリル酸を回収し、前記反応の原料として循環再利用することを特徴とするが、その際、未反応（メタ）アクリル酸と共にアルキレンオキシド分離工程で分離しきれなかった未反応アルキレンオキシドをも回収し、循環再利用することも可能である。すなわち、上述の蒸留操作において、蒸留塔への供給液中に含まれる未反応アルキレンオキシドは、塔頂へと分離され、凝縮器を経てその一部が留出液に溶解して回収することが可能となる。

## 【0022】

本発明に係るヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法において、反応液の蒸留により得られた留出液(未反応(メタ)アクリル酸を含んでいる)は、バッチ式で反応を行う場合と、連続式で反応、蒸留を行う場合とで、以下のように異なった態様で循環再利用される。

バッチ式で反応を行う場合には、一旦留出液用の中間タンクに貯められる。充填塔や棚段塔、多孔板塔などの精留塔で反応液の蒸留を行う場合、蒸留中はこの中間タンク内の液が還流液として精留塔に供給される。残りの留出液は次のバッチ反応が行われる際に反応器に供給され、反応原料として再利用される。反応器への供給方法は反応前に一括で仕込んでもよいし、反応中に連続的に、または間欠的に投入してもよい。また、未反応アルキレンオキシドを吸収により回収、再利用する場合には、この留出液を吸収液として使用した後に反応器に供給してもよい。

## 【0023】

連続式で反応を行う場合、留出液は一旦留出液用の中間タンクに貯められてもよいし、直接移送ポンプに連続的に導入されてもよい。充填塔や棚段塔、多孔板塔などの精留塔で反応液の蒸留を行う場合、留出液の一部は精留塔の還流液として精留塔に供給され、残りの一部は反応器に供給され、反応原料として再利用される。反応器への供給方法は原料(メタ)アクリル酸、原料アルキレンオキシドと混合してから投入してもよいし、別々の投入ラインから投入してもよい。また、未反応アルキレンオキシドを吸収により回収、再利用する場合には、この留出液を吸収液として使用した後に反応器に供給してもよい。

## 【0024】

本発明の製造方法においては、得られた粗ヒドロキシアルキルエステルについて、必要に応じ、さらに精製を行ってもよい。精製方法としては、特に限定されないが、例えば、蒸留による精製が挙げられる。より具体的には、例えば、汎用のフラッシュ蒸留装置や、蒸留塔、充填塔や泡鐘塔、多孔板塔などの精留塔などを用いる蒸留が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、蒸留精製に他の精製手段を併用してもよい。

## 【0025】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例と比較例を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【実施例1】

攪拌翼を有するオートクレーブに触媒としてアニオン交換樹脂（三菱化学（株）製、DIAION PA316）を480m1仕込み、エチレンオキシドを229g/h、ハイドロキノンモノメチルエーテル1.0重量%を含有したアクリル酸を260g/hの速度で連続的に投入し、反応温度70°C、反応時間4.1時間でヒドロキシエチルアクリレートの製造反応を行った。オートクレーブ内は重合防止のために酸素濃度3モル%に保った。反応時の圧力は約4200hPaであった。

## 【0026】

この反応液を塔径32mm、充填高さ30cmの充填塔に塔頂から連続的に供給し、塔底から重合防止のために酸素濃度3モル%に調製した窒素ガスを72g/hを分析した結果、アクリル酸濃度は0.055重量%であった。これは未反応アクリル酸回収効率99.0%に相当する。棚段塔頂留出液を分析すると、アクリル酸濃度20.7重量%、エチレンオキシド濃度610ppmであった。エチレンオキシド回収効率は6%に相当する。なお、このとき棚段塔底温度は105°Cとなったが、棚段塔内で重合が発生することなく、安定に操作することができた。

## 【0027】

## 【実施例2】

棚段塔の操作圧力を40hPaにした以外は実施例1と同様の操作を行った。9時間連続操作後、棚段塔底の液を分析した結果、アクリル酸濃度は0.055重量%であった。これは未反応アクリル酸回収効率99.0%に相当する。なお、このとき棚段塔底温度は125°Cとなったが、棚段塔内で重合が発生することなく、安定に操作することができた。

## 【実施例3】

棚段塔の操作圧力を1 hPaにした以外は実施例1と同様の操作を行った。9時間連続操作後、棚段塔底の液を分析した結果、アクリル酸濃度は0.055重量%であった。これは未反応アクリル酸回収効率99.0%に相当する。なお、このとき棚段塔頂温度は45°Cとなり、また冷却水入口温度は30°Cであったが、凝縮器の下流に設置した約-20°Cに保たれた（氷+食塩）トラップに溜まった凝縮液は6gであった。これは留出中の未凝縮ロス0.5%に相当する。

## 【0028】

## 【比較例1】

棚段塔の操作圧力を50 hPaにした以外は実施例1と同様の操作を行った。9時間連続操作後、棚段塔底の液を分析した結果、アクリル酸濃度は0.071重量%であった。これは未反応アクリル酸回収効率98.7%に相当する。なお、このとき棚段塔底温度は138°Cとなり、棚段塔停止後、塔を解体してみると、棚段上および塔底部に重合物が合わせて約15g発生していた。

## 【比較例2】

棚段塔の操作圧力を0.5 hPaにした以外は実施例1と同様の操作を行った。9時間連続操作後、棚段塔底の液を分析した結果、アクリル酸濃度は0.055重量%であった。これは未反応アクリル酸回収効率99.0%に相当する。なお、このとき棚段塔頂温度は35°Cとなり、また冷却水入口温度は30°Cであったが、凝縮器の下流に設置した約-20°Cに保たれた（氷+食塩）トラップに溜まった凝縮液は1.5gであった。これは留出中の未凝縮ロス12.1%に相当する。

## 【0029】

## 【発明の効果】

本発明によれば、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを製造するにあたり、未反応（メタ）アクリル酸を効率的に回収し、反応原料として循環再利用することができる、新規なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドを反応させてヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造するにあたり、未反応 (メタ) アクリル酸を効率的に回収し、反応原料として循環再利用することができる、新規なヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造方法を提供する。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸とアルキレンオキシドとを反応させてヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートを製造する方法において、

前記反応液を蒸留することにより未反応 (メタ) アクリル酸を回収し、前記反応の原料として循環再利用することを特徴とする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒